



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

| | | | |
|--|--|----|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 18/66, 18/48, 18/40 C08J 9/14, C08K 5/00 // (C08G 18/66, 101:00) | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/01479 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Januar 1994 (20.01.94) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01651 | | | (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juni 1993 (28.06.93) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: P 42 22 519.1 9. Juli 1992 (09.07.92) | | DE | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und | | | Veröffentlicht |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : WIEDERMANN, Rolf [DE/DE]; Wiesenstrasse 18, D-51519 Odenthal-Voiswinkel (DE). WENDEL, Stephan [DE/DE]; Gellertstrasse 3, D-51373 Leverkusen (DE). SCHMITZ, Wolfgang [DE/DE]; Im Kerberich 27C, D-51519 Odenthal-Blecher (DE). | | | Mit internationalem Recherchenbericht. |

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HARD FOAMS CONTAINING URETHANE GROUPS AND MAINLY ISOCYANURATE GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HARTEN URETHANGRUPPEN UND ÜBERWIEGEND ISOCYANURATGRUPPEN AUFWEISENDEN SCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract

Hard foams containing urethane groups and mainly isocyanurate groups are produced by reacting (1) polyisocyanates with (2) compounds having at least two hydrogen atoms reactive with isocyanates and a molecular weight from 400 to 10,000 in the presence of (3) organic foaming agents and (4) flameproofing agents, as well as (5) compounds with at least two hydrogen atoms reactive with isocyanates and a molecular weight from 32 to 399 as cross-linking agents, possibly in the presence of (6) other foaming agents and additives and adjuvants known per se. A component (2) having branched chains is associated to the flame-proofing agent (4) and to the cross-linking agent (5) in a formulation in which the amount of component (2) is comprised between 30 and 90 parts by weight; the amount of component (4) is comprised between 10 and 60 parts by weight; the amount of component (5) is comprised between 10 and 20 parts by weight, the parts by weight of all these components adding up to 100. The reaction is carried out in a number range from 200 to 600.

(57) Zusammenfassung

Harte Urethangruppen und überwiegend Isocyanatgruppen aufweisende Schaumstoffe werden durch Umsetzung von (1) Polyisocyanaten mit (2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 400 bis 10000 in Gegenwart von (3) organischen Treibmitteln und von (4) Flammeschutzmitteln sowie von (5) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 als Vernetzer und gegebenenfalls in Gegenwart von (6) weiteren Treibmitteln sowie an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen, hergestellt, indem man eine Komponente (2) verwendet, die verzweigte Ketten aufweist, und man sie, das Flammeschutzmittel (4) und die Vernetzerkomponente (5) als Formulierung einsetzt, in der die Komponente (2) in einer Menge von 30 bis 90 Gew.-Teilen, die Komponente (4) in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-Teilen und die Komponente (5) in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-Teilen enthalten ist, wobei sich die Gew.-Teile dieser Komponente zu 100 ergänzen, und die Umsetzung in einem Kennzahlbereich von 200-600 durchgeführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FI | Finnland | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | FR | Frankreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GA | Gabon | NE | Niger |
| BE | Belgien | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IE | Irland | PT | Portugal |
| BY | Belarus | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slowakischen Republik |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CN | China | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LV | Lettland | TG | Togo |
| CZ | Tschechischen Republik | MC | Monaco | UA | Ukraine |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

- 1 -

5

10

Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flammgeschützter, FCKW-freier Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe.

20

Die Herstellung von halogenfreien Polyisocyanurat-Hartschäumen unter Verwendung von Wasser und Kohlenwasserstoffen als Treibmittel ist bekannt. Die Verwendung von Wasser als Treibmittel hat den Nachteil, daß durch die Bildung von Polyharnstoff-Strukturen (als Folge der Reaktion von Isocyanat mit Wasser, unter Freisetzung von Kohlendioxid) die Oberfläche der Schaumstoffe versprödet (Oberflächensprödigkeit), wodurch die Haftung zwischen Schaumstoff und Deckschicht negativ beeinflußt wird.

25

Durch die alleinige Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Treibmittel wird andererseits die Oberflächensprödigkeit zwar verhindert, zum Erhalt der Flammwidrigkeit muß jedoch der Anteil an Flammeschutzmitteln,

30

35

- 2 -

die üblicherweise als Weichmacher wirken, erhöht werden,
5 so daß rein Kohlenwasserstoff-getriebene Hartschaumstoffe im allgemeinen nicht dimensionsstabil sind und Schrumpf/Schwund zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch die
10 Verwendung von Polyolen mit verzweigten Ketten rein Kohlenwasserstoff-getriebene Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe - ohne die geforderte Flammwidrigkeit negativ zu beeinflussen - nicht schrumpfen.

15 Unter "verzweigte" Ketten sollen lineare Ketten verstanden werden, von denen eine oder mehrere Seitenketten ausgehen, wobei sowohl in der linearen Kette sowie in der Seitenkette neben Kohlenstoffatomen auch Heteroatome enthalten sein können. Diese Definition umfaßt auch
20 lineare Ketten, welche Methyl-Substituenten aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen durch Umsetzung von

- 1) Polyisocyanaten mit
- 2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom
30 Molekulargewicht 400 bis 10 000 in Gegenwart von
- 3) organischen Treibmitteln und von
- 35 4) Flamschutzmitteln sowie von

- 3 -

- 5) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 als Vernetzer und gegebenenfalls in Gegenwart von
- 6) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen,
- 10 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2) verzweigte Ketten aufweist und, daß man sie, das Flammenschutzmittel 4) und die Vernetzerkomponente 5) als Formulierung einsetzt, in der
- 15 die Komponente 2) in einer Menge von 30 bis 90 Gew.-Teilen,
- 20 die Komponente 4) in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-Teilen und
- die Komponente 5) in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-Teilen
- 25 enthalten ist, wobei sich die Gew.-Teile dieser Komponenten zu 100 ergänzen, und daß die Umsetzung in einem Kennzahlbereich von 200 - 600 durchgeführt wird.
- Erfnungsgemäß bevorzugt ist, daß
- 30
- als organisches Treibmittel C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe verwendet werden,
 - als organisches Treibmittel Pentan verwendet wird,
- 35

- 4 -

- als organisches Treibmittel Cyclopentan verwendet
5 wird,
 - als organisches Treibmittel eine Mischung von 15-50 Gew.-% n- und/oder Isopentan und 85-50 Gew.-% Cyclopentan verwendet wird,
10
 - als organisches Treibmittel Hexan verwendet wird,
15
 - als organisches Treibmittel Cyclohexan verwendet wird,
 - als organisches Treibmittel Gemische aus Pentan, Cyclopentan, Hexan und/oder Cyclohexan verwendet werden.
20 Für die Herstellung der harten Polyisocyanuratschaumstoffe werden als Ausgangskomponenten eingesetzt:
 1. Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562 Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel,
25
- 30 $Q(NCO)_n$,
- in der
- 35

- 5 -

n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

5

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen bedeuten.

10

15

z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 2 832 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

20

25

30

30

- 6 -

2. Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit
5 mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktions-
fähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht
wicht in der Regel von 400 bis 10.000, die ver-
zweigte Molekulketten aufweisen. Hierunter ver-
steht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder
10 Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen, vor-
zugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen,
insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende
Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht
. 1000 bis 8000, vorzugsweise 2000 bis 4000, z.B.
15 derartige, mindestens 2, in der Regel 2 bis 8,
vorzugsweise 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende
Verbindungen, wie sie für die Herstellung von homo-
genen und von zellförmigen Polyurethanen an sich
bekannt sind und wie sie z.B. in der DE-OS
20 2 832 253, Seiten 11 bis 18, beschrieben werden.

Vorzugsweise enthält diese Ausgangskomponente bis
zu 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmasse, an Polyester.
25
3. Als Treibmittel werden organische Treibmittel,
vorzugsweise C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, besonders
bevorzugt Pentan, verwendet, speziell n- und/oder
Isopentan, ferner Cyclopentan und seine Gemische
30 mit n- und/oder Isopentan.

4. Als Flammenschutzmittel werden an sich bekannte
Flammenschutzmittel, vorzugsweise bei 20°C flüssige
Produkte, verwendet.
35

- 7 -

5. Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit
5 mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktions-
fähigen Wasserstoffatomen und einem Molekularge-
wicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht
10 man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen
und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen auf-
weisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen
und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die
als Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen
weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4,
15 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoff-
atome auf. Beispiele hierfür werden in der DE-OS
2 832 253, Seiten 19 bis 20, beschrieben.

6. Gegebenenfalls mitverwendet werden an sich bekannte
Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und
20 Schaumstabilisatoren. Als Emulgatoren sind solche
auf Basis alkoxyllierter Fettsäuren und höherer
Alkohole bevorzugt.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyether-
25 siloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage.
Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß
ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit
einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige
Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748,
30 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Auch die aus der
Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie
tert.-Amine und/oder metallorganische Verbindungen
können mitverwendet werden.

- 8 -

Auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe
5 wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch
10 und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide, können mit verwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie
20 Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113, beschrieben.

25

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymererverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung
30 gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solche, die in der US-PS 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen,

35

- 9 -

werden im Kunststoff-Handbuch, Band VIII, herausgegeben
5 von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München
1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Erfindungsgemäß wird im Kennzahlbereich von 200 - 600,
vorzugsweise 250 - 450 gearbeitet.

10

Bei der Schaumherstellung kann erfindungsgemäß die Ver-
schäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt
werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form
eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B.

15

Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage.

20

In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch
auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann
dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner
Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so
durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut
und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann
man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die
Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt,

25

daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt.

Man kann aber auch so arbeiten, daß man schäumfähiges
Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfül-
lung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im
letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" ge-

30

arbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus
den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich be-
kannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitver-

35

- 10 -

wendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trenn-
5 mittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trenn-
mitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den DE-OS 2 121 670
und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch
10 Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Dop-
peltransportbandverfahren hergestellt werden.

Die nach der Erfindung erhältlichen Hartschaumstoffe
finden dort Anwendung, wo erhöhte Flammwidrigkeit er-
15 forderlich ist, wie z.B. im Bauwesen, für die Isolie-
rung des Motorbereichs von Last- und Personenkraftwagen,
als Beschichtungsstoffe mit erhöhter Flammwidrigkeit und
zur flächigen Isolierung von Motorhauben als Schall-
schutz.

20

25

30

35

- 11 -

Ausführungsbeispiele

5

Ausgangsprodukte

Polyol A (Vergleich):

10

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

15

100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 198 bestehend aus:

45 Gew.-Teilen eines Polyethers mit der OH-Zahl 185, hergestellt durch Umsetzung von Ethylenglykol mit Ethylenoxid

20

8 Gew.-Teilen Diethylen glykol mit der OH-Zahl 1060

25

5 Gew.-Teilen eines Polyesters, hergestellt durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Benzylalkohol und Butanol.

30

27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammenschutzmittels Disflamoll® DPK (Ciba Geigy Plastics and Additives Co.)

35

15 Gew.-Teilen eines Polyesters mit der OH-Zahl 200, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure und Phthalsäureanhydrid mit Diethylen glykol

35

- 12 -

5 Polyol B (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

10

100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 168 bestehend aus:

15 27 Gew.-Teile des handelsüblichen Flammenschutzmittels Disflamoll® DPK (Ciba Geigy Plastics and Additives Co.)

20 12 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 880, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

25 50,5 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 45, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid und Ethylenoxid.

30 10,5 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 380, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

35

- 13 -

5 Polyol C (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

10 100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 212 bestehend aus:

15 27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammenschutzmittels Disflamoll® DPK (Ciba Geigy Plastics and Additives Co.)

20 13 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 880, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

25 40 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 56, hergestellt durch Umsetzung von Propylenglykol mit Propylenoxid

30 10 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 380, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid

35 10 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 370, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure, Phthalsäure-anhydrid, Ölsäure und Trimethylolpropan

5 Polyol D (erfindungsgemäß):

Es wurde eine Mischung (Formulierung) folgender Komponenten hergestellt:

- 10 100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 215 bestehend aus:
27 Gew.-Teilen des handelsüblichen Flammenschutzmittels DEEP (Diethylethylphosphonat)
- 15 13 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 370, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Ölsäure und Trimethylolpropan
- 20 10 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 880, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid
- 25 25 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 210, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Glycerin und Propylenglykol
- 30 20 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 56, hergestellt durch Umsetzung von Propylenglykol mit Propylenoxid
- 35 5 Gew.-Teilen eines Polyesters der OH-Zahl 300, hergestellt durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol und Ethylenoxid

- 15 -

Tabelle 1 (Vergleich)

5

Rezeptur in Gew.-Teilen

| | Vergleichsbeispiele | 1 | 2 |
|----|--|--------------------|----------|
| 10 | Polyol A | 98 | 98 |
| | Dimethylcyclohexylamin | 0,14 | 0,18 |
| | Kaliumacetat-Lösung (1) | 0,54 | 0,7 |
| | Cyclopentan | 8 | 12,5 |
| | Stabilisator B1605 (Bayer AG) | 2 | 2 |
| 15 | | | |
| | Polyisocyanat (Roh-MDI, Desmodur® 44V20, Bayer AG) | 103 | 166 |
| | | ----- | ----- |
| 20 | Kennzahl | 219 | 351 |
| | | | |
| | Rohdichte [kg/m³] | 42 | 39 |
| | | | |
| | Haftung der Papierdeckschicht nach 24 Stunden | gut | gut |
| 25 | | | |
| | ø Flammhöhe im Kleinbrennertest DIN 4102 [mm] | 130 | 120 |
| | | | |
| | Klassifizierung nach DIN 4102 | B2 | B2 |
| 30 | Dimensionsstabilität | Schrumpf (weniger) | Schrumpf |
| | | | |
| | Oberflächensprödigkeit | keine | keine |
| | | ----- | ----- |
| | (1) 25%ige Lösung in Diethyenglykol | | |

35

- 16 -

Die Ergebnisse in der Tabelle 1 zeigen, daß durch die
alleinige Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Treib-
mittel bei der Verschäumung von Polyolen mit unverzweig-
ten Molekülketten mit Polyisocyanaten zu Polyisocyanu-
ratschaumstoffen die Oberflächensprödigkeit vollständig
beseitigt werden kann, die Schäume jedoch nicht dimen-
sionsstabil sind.

15

20

25

30

35

- 17 -

Tabelle 2 (erfindungsgemäß):

Rezeptur in Gew.-Teilen

| Beispiele | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 (Vergleich) |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------|
| Polyol D | - | - | - | - | - |
| Polyol C | - | - | - | - | 98 |
| Polyol B | 98 | 98 | - | - | - |
| Dimethylcyclohexylamin | 0,36 | 0,45 | 0,36 | 0,36 | 0,36 |
| Kaliumacetat-Lösung (1) | 1,4 | 1,75 | 1,4 | 1,4 | 1,2 |
| Stabilisator B1605 (Bayer AG) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Cyclopentan | 8 | 12,5 | 8,5 | 8,0 | 6,5 |
| Polyisocyanat (Roh-MDI, Desmodur® 44V20 (Bayer AG) | 103 | 166 | 116 | 105 | 70 |
| <hr/> | | | | | |
| Kennzahl | 244 | 392 | 223 | 200 | 142 |
| Rohdichte [kg/m³] | 42 | 39 | 42 | 42 | 42 |
| Haftung der Papierdecksschicht nach 24 Stunden | gut | gut | gut | gut | gut |
| ♂ Flammenhöhe im Kleinbrenner- test DIN 4102 [mm] | 135 | 130 | 135 | 140 | |
| Klassifizierung nach DIN 4102 Dimensionsstabilität | B2 kein Schrumpf | B2 kein Schrumpf | B2 kein Schrumpf | B2 nahezu kein Schrumpf | |
| Oberflächensprödigkeit | keine | keine | keine | keine | keine |
| (1) 25%ige Lösung in Diethyenglykol | | | | | |

- 18 -

5 Die Ergebnisse der Beispiele 1-4 in der Tabelle 2
zeigen, daß die erfindungsgemäßen Polyole bei der Ver-
schäumung mit Cyclopentan die Brandklasse B2 nach
DIN 4102 erreichen und dimensionsstabil sind. Das Bei-
spiel 5 in der Tabelle zeigt, daß Kennzahlen oberhalb
10 von 200 anzuwenden sind.

15

20

25

30

35

- 19 -

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von harten Urethangruppen und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen durch Umsetzung von

10

1) Polyisocyanaten mit

15

2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 400 bis 10000 in Gegenwart von

20

3) organischen Treibmitteln und von

25

4) Flammenschutzmitteln sowie von

30

5) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399 als Vernetzer und gegebenenfalls in Gegenwart von

35

6) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2) verzweigte Ketten aufweist und daß man sie, das Flammenschutzmittel 4) und die Vernetzerkomponente 5) als Formulierung einsetzt, in der

35

- 20 -

- die Komponente 2) in einer Menge von 30 bis 90
5 Gew.-Teilen,
- die Komponente 4) in einer Menge von 10 bis 60
Gew.-Teilen und
- 10 die Komponente 5) in einer Menge von 10 bis 20
Gew.-Teilen
- 15 enthalten ist, wobei sich die Gew.-Teile dieser
Komponenten zu 100 ergänzen, und daß die Umsetzung
in einem Kennzahlbereich von 200 - 600 durchgeführt
wird.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als organisches Treibmittel C₁-C₆-Kohlenwasser-
stoffe verwendet werden.
- 25 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel Pentan
verwendet wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel Cyclo-
pentan verwendet wird.
- 30 5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organisches Treibmittel eine
Mischung von 15 - 50 Gew.-% n- und/oder iso-Pentan
und 85 - 50 Gew.-% Cyclopentan verwendet wird.

- 21 -

6. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
5 zeichnet, daß als organisches Treibmittel Hexan
verwendet wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
10 zeichnet, daß als organisches Treibmittel Cyclo-
hexan verwendet wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
15 zeichnet, daß als organisches Treibmittel Gemische
von Pentan, Cyclopentan, Hexan und/oder Cyclohexan
verwendet werden.
- 20
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.: C 08 G 18/66; C 08 G 18/48; C 08 G 18/40; C 08 J 9/14; C 08 K 5/00;
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC//(C08G18/66,101:00)

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.: C 08 G; C 08 J; C 08 K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | EP, A, 0 421 269 (BASF) 10 April 1991 see claims 1,9 see column 9, line 6 - column 10, line 48, see column 13, line 53 - column 14, line 45 -.- | 1,2,4,5,7 |
| Y | EP, A, 0 463 493 (BAYER) 2 January 1992 see claims 1,5 see page 3, line 23 - page 4, line 10 see example 2 -.- | 1 |
| Y | FR, A, 2 193 052 (THE UPJOHN CO.) 15 February 1974 see claims 1,3,6 see page 4, line 15 - line 36 see page 7, line 4 - page 8, line 10 -.- | 1 |
| A | US, A, 4 692 477 (C.E. JACOBINA) 8 September 1987 see claims 1,4-9 see column 3, line 13 - line 51 see column 4, line 55 - line 61 see column 5, line 47 - line 58 -.- | 1 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

1 October 1993 (01.10.93)

19 October 1993 (19.10.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | EP, A, 0 394 769 (H.W. HÜTZEN) 31 October 1990 see claims 1-9 see page 3, line 28 - line 55 -- WO, A, 9 216 573 (BAYER) 1 October 1992 see claims 1-6 see page 9, line 13 - line 21 see page 18, line 16 - line 31 see page 19, line 5 - line 27 | 1 |
| P,X | | 1-8 |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301651
SA 76027

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 01/10/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|----------|---------------------|
| EP-A-0421269 | 10-04-91 | DE-A- | 3933335 | 11-04-91 |
| | | CA-A- | 2024714 | 07-04-91 |
| | | JP-A- | 3152160 | 28-06-91 |
| | | US-A- | 5096933 | 17-03-92 |
| ----- | | | | |
| EP-A-0463493 | 02-01-92 | DE-A- | 4020255 | 02-01-92 |
| | | CA-A- | 2045218 | 27-12-91 |
| | | JP-A- | 4226117 | 14-08-92 |
| | | US-A- | 5084485 | 28-01-92 |
| ----- | | | | |
| FR-A-2193052 | 15-02-74 | US-A- | 3836424 | 17-09-74 |
| | | AU-B- | 474887 | 05-08-76 |
| | | AU-A- | 5722873 | 09-01-75 |
| | | BE-A- | 802500 | 18-01-74 |
| | | CA-A- | 1007400 | 22-03-77 |
| | | DE-A,C | 2335108 | 14-02-74 |
| | | GB-A- | 1384041 | 19-02-75 |
| | | JP-C- | 977415 | 29-11-79 |
| | | JP-A- | 49092199 | 03-09-74 |
| | | JP-B- | 53021440 | 03-07-78 |
| ----- | | | | |
| US-A-4692477 | 08-09-87 | CA-A- | 1283999 | 07-05-91 |
| ----- | | | | |
| EP-A-0394769 | 31-10-90 | DE-C- | 3933705 | 13-12-90 |
| | | DE-A- | 3936227 | 02-05-91 |
| | | DE-A- | 4003718 | 14-08-91 |
| | | AU-B- | 638243 | 24-06-93 |
| | | AU-A- | 5406590 | 16-11-90 |
| | | CA-A- | 2031218 | 25-10-90 |
| | | WO-A- | 9012841 | 01-11-90 |
| | | JP-T- | 3505599 | 05-12-91 |
| | | US-A- | 5182309 | 26-01-93 |
| ----- | | | | |
| WO-A-9216573 | 01-10-92 | DE-A- | 4109076 | 24-09-92 |
| ----- | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/E. 93/01651

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGS GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C08G18/66; C08G18/48; C08G18/40; C08J9/14
C08K5/00; // (C08G18/66, 101:00)

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestpräfstoff⁷

| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | | |
|-----------------------|------------------------|--------|------|
| Int.K1. 5 | C08G ; | C08J ; | C08K |

Recherchierte nicht zum Mindestpräfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

| Art ¹⁰ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
|-------------------|---|----------------------------------|
| X | EP, A, 0 421 269 (BASF) 10. April 1991 siehe Ansprüche 1, 9 siehe Spalte 9, Zeile 6 - Spalte 10, Zeile 48 siehe Spalte 13, Zeile 53 - Spalte 14, Zeile 45 ---- | 1, 2, 4, 5, 7 |
| Y | EP, A, 0 463 493 (BAYER) 2. Januar 1992 siehe Ansprüche 1, 5 siehe Seite 3, Zeile 23 - Seite 4, Zeile 10 siehe Beispiel 2 ---- | 1 -/- |

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
01. OKTOBER 1993Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. 10. 93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevoilichtigten Bediensteten

VAN PUYMBROECK M. A.

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

| Art ° | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-------|--|--------------------|
| Y | FR,A,2 193 052 (THE UPJOHN CO.) 15. Februar 1974 siehe Ansprüche 1,3,6 siehe Seite 4, Zeile 15 - Zeile 36 siehe Seite 7, Zeile 4 - Seite 8, Zeile 10 --- | 1 |
| A | US,A,4 692 477 (C.E. JACOBINA) 8. September 1987 siehe Ansprüche 1,4-9 siehe Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 51 siehe Spalte 4, Zeile 55 - Zeile 61 siehe Spalte 5, Zeile 47 - Zeile 58 --- | 1 |
| A | EP,A,0 394 769 (H.W. HÜTZEN) 31. Oktober 1990 siehe Ansprüche 1-9 siehe Seite 3, Zeile 28 - Zeile 55 --- | 1 |
| P,X | WO,A,9 216 573 (BAYER) 1. Oktober 1992 siehe Ansprüche 1-6 siehe Seite 9, Zeile 13 - Zeile 21 siehe Seite 18, Zeile 16 - Zeile 31 siehe Seite 19, Zeile 5 - Zeile 27 ----- | 1-8 |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301651
SA 76027

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01/10/93

| Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| EP-A-0421269 | 10-04-91 | DE-A- | 3933335 | 11-04-91 |
| | | CA-A- | 2024714 | 07-04-91 |
| | | JP-A- | 3152160 | 28-06-91 |
| | | US-A- | 5096933 | 17-03-92 |
| EP-A-0463493 | 02-01-92 | DE-A- | 4020255 | 02-01-92 |
| | | CA-A- | 2045218 | 27-12-91 |
| | | JP-A- | 4226117 | 14-08-92 |
| | | US-A- | 5084485 | 28-01-92 |
| FR-A-2193052 | 15-02-74 | US-A- | 3836424 | 17-09-74 |
| | | AU-B- | 474887 | 05-08-76 |
| | | AU-A- | 5722873 | 09-01-75 |
| | | BE-A- | 802500 | 18-01-74 |
| | | CA-A- | 1007400 | 22-03-77 |
| | | DE-A,C | 2335108 | 14-02-74 |
| | | GB-A- | 1384041 | 19-02-75 |
| | | JP-C- | 977415 | 29-11-79 |
| | | JP-A- | 49092199 | 03-09-74 |
| | | JP-B- | 53021440 | 03-07-78 |
| US-A-4692477 | 08-09-87 | CA-A- | 1283999 | 07-05-91 |
| EP-A-0394769 | 31-10-90 | DE-C- | 3933705 | 13-12-90 |
| | | DE-A- | 3936227 | 02-05-91 |
| | | DE-A- | 4003718 | 14-08-91 |
| | | AU-B- | 638243 | 24-06-93 |
| | | AU-A- | 5406590 | 16-11-90 |
| | | CA-A- | 2031218 | 25-10-90 |
| | | WO-A- | 9012841 | 01-11-90 |
| | | JP-T- | 3505599 | 05-12-91 |
| | | US-A- | 5182309 | 26-01-93 |
| WO-A-9216573 | 01-10-92 | DE-A- | 4109076 | 24-09-92 |

EPO FORM P071

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82